

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-36188

(43) 公開日 平成7年(1995) 2月7日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039				
7/004	5 0 3			
7/075	5 1 1			
H 0 1 L 21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		審査請求 未請求 請求項の数14	O L (全 10 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-178903	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22) 出願日	平成5年(1993) 7月20日	(72) 発明者	小太刀 明子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72) 発明者	武智 敏 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 柏谷 昭司 (外1名)

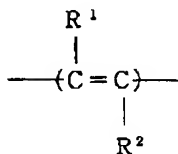
(54) 【発明の名称】 感光性レジスト組成物およびパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 感光性レジスト組成物およびパターン形成方法に関し、KrFエキシマレーザーに適したSi含有ボジ型感光性レジスト組成物を提供する。

【構成】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生剤によって構成する。

【化1】



R<sup>1</sup> : H、アルキル、フェニル、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化フェニルで、Siを含有していても、含有していなくともよい。

R<sup>2</sup> : 少なくともSi原子を1個含有するアルキル、フェニル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化フェニル、アルコキシ基

1

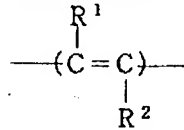
2

【特許請求の範囲】

\* 剤よりなる感光性レジスト組成物。

【請求項1】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生\*

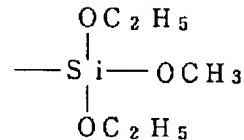
【化1】



R<sup>1</sup> : H、アルキル、フェニル、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化フェニルで、Siを含有していても、含有していなくともよい。

R<sup>2</sup> : 少なくともSi原子を1個有するアルキル、フェニル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化フェニル、アルコキシ基

【請求項2】 R<sup>2</sup> が-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であることを ※  
特徴とする請求項1に記載された感光性レジスト組成物。



【請求項3】 R<sup>2</sup> が-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項1に記載された感光性レジスト組成物。

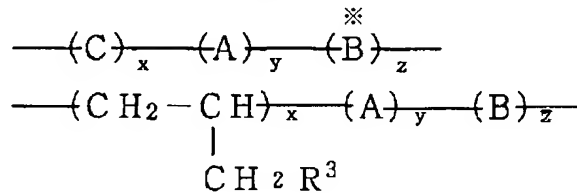
【請求項5】 下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生

【請求項4】 R<sup>2</sup> が下記の化学構造を有することを特 20  
徴とする請求項1に記載された感光性レジスト組成物。

\* 剤よりなる感光性レジスト組成物。

【化3】

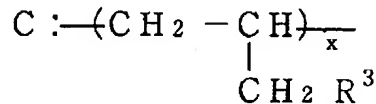
【化2】



R<sup>3</sup> : 少なくとも1個がSi原子を有する基である。

A : 酸によって脱離する基を有するユニットで、Siを含有していても、含有していなくともよい。

B : A、Cと共重合体になるユニットで、Siを含有していても、含有していなくともよい。



x, y は0を含まないが、z は0を含む。

【請求項6】 酸によって脱離する基が、tert-ブチル基であることを特徴とする請求項5に記載された感光性レジスト組成物。

40 ★た感光性レジスト組成物。

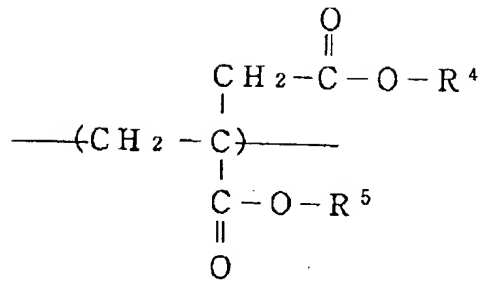
【請求項7】 酸によって脱離する基が、tert-ブトキシカルボニル基であることを特徴とする請求項5に記載された感光性レジスト組成物。

【請求項9】 酸によって脱離する基が、ジメチルベンジル基であることを特徴とする請求項5に記載された感光性レジスト組成物。

【請求項8】 酸によって脱離する基が、テトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項5に記載され★

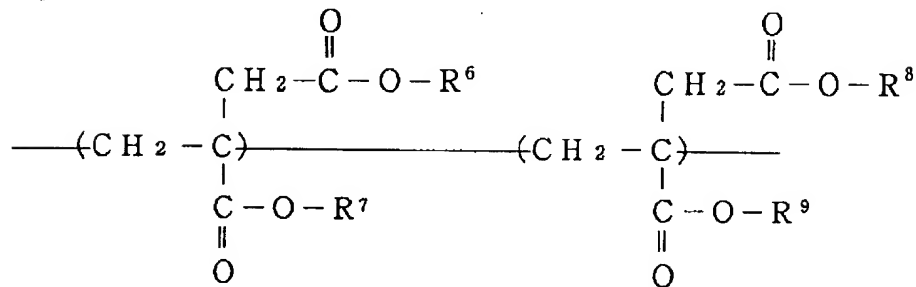
【請求項10】 下記のいずれかの化学構造を有する樹脂と光酸発生剤よりなる感光性レジスト組成物。

【化4】



$\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  : いずれか一方が少なくとも一個のSi原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、他方は酸により脱離する基である。

【化5】



$\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  : 少なくとも1個のSi原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、同一であっても、異なってもよい。

$\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  : 少なくとも一方が酸により脱離する基である。両方とも酸により脱離する基である場合、それが同一であっても異なってもよい。

【請求項11】 酸によって脱離する基が、tert-ブチル基であることを特徴とする請求項10に記載された感光性レジスト組成物。

【請求項12】 酸によって脱離する基が、ジメチルベンジル基であることを特徴とする請求項10に記載された感光性レジスト組成物。

【請求項13】 酸によって脱離する基が、テトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項10に記載された感光性レジスト組成物。

【請求項14】 被加工物の上に請求項1から請求項14までのいずれか1項に記載された感光性レジスト組成物を塗布して感光性レジスト被膜を形成し、該感光性レジスト被膜を露光し、アルカリ現像液によって現像することによってポジ型パターンニングを行うことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置等の製造工程、特に、超微細加工工程で用いる感光性レジスト組成物およびそれをを用いたパターン形成方法に関する。

\*【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造工程における超微細加工には感光性レジスト組成物が用いられるが、近年の集積回路装置の高集積化にともなう基板段差の増大に対処するため、従来の単層レジスト法から、段差の影響を受けにくい多層(2層、3層)レジスト法に用いる感光性レジスト組成物が開発されてきている。

【0003】2層レジスト法の上層レジスト被膜の特性として、感光性、解像度等通常の感光性レジスト組成物に要求される特性の他に、酸素プラズマエッチングによって下層のレジスト被膜をエッチングするため、酸素プラズマ耐性が要求される。

【0004】感光性レジスト被膜に酸素プラズマ耐性をもたせるために、従来は、主にSiを含有した樹脂(ポリシロキサン系、ポリシラン系、ポリアクリレート系)を主成分とした組成物が開発されてきた。

【0005】これらの加工性レジスト組成物に対する露光線源は、従来、主にG線、I線、Deep UV、電子線であったが、最近KrFエキシマレーザーを光源とするリソグラフィーが注目され、光酸発生剤と酸によっ

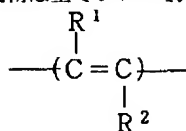
5

て脱離する基を有する樹脂からなる化学増倍型レジストの開発が盛んになってきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】Siを含有するKrFエキシマレーザー用化学増倍型感光性レジスト組成物としては、NTTからCSNRが発表されている等いくつかの発表はあるが(SPIE 1992, 1672-06参照)、いまだ開発途上にあるといえる。

【0007】また、従来発表されているKrFエキシマレーザー用化学増倍型感光性レジスト組成物は全てシロ\*10



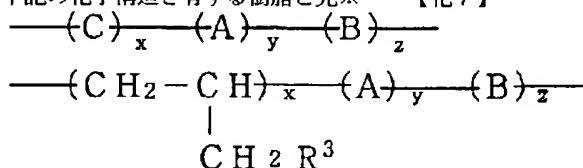
R<sup>1</sup> : H、アルキル、フェニル、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化フェニルで、Siを含有していても、含有していなくともよい。

R<sup>2</sup> : 少なくともSi原子を1個有するアルキル、フェニル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化フェニル、アルコキシ基

【0009】また、本発明にかかる第2の感光性レジスト組成物においては、下記の化学構造を有する樹脂と光\*

※酸発生剤よりなる構成を採用した。

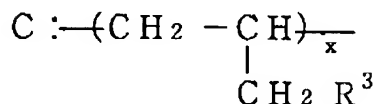
【化7】



R<sup>3</sup> : 少なくとも1個がSi原子を有する基である。

A : 酸によって脱離する基を有するユニットで、Siを含有していても、含有していなくともよい。

B : A、Cと共重合体になるユニットで、Siを含有していても、含有していなくともよい。



x, y は0を含まないが、zは0を含む。

【0010】また、本発明にかかる第3の感光性レジスト組成物においては、下記のいずれかの化学構造を有す★

★樹脂と光酸発生剤よりなる構成を採用した。

【化8】

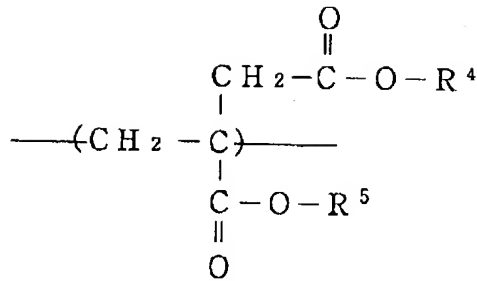
6

\*キサンベースのネガ型感光性レジスト組成物であり、ポジ型感光性レジスト組成物はいまだ発表されていない。本発明は、KrFエキシマレーザーに適したSi含有ポジ型感光性レジスト組成物を提供することを目的とする。

【0008】

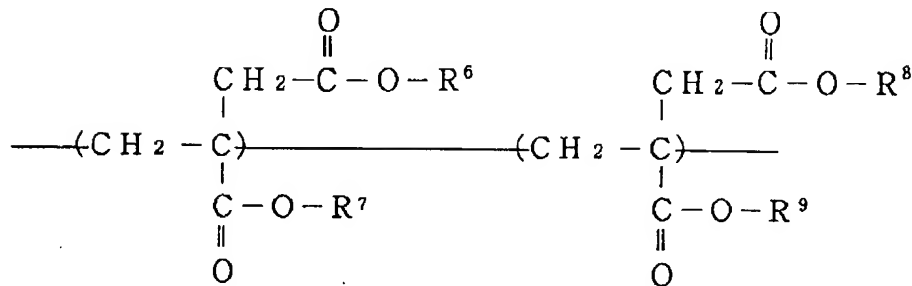
【課題を解決するための手段】本発明にかかる第1の感光性レジスト組成物においては、下記の化学構造を有する樹脂と光酸発生剤よりなる構成を採用した。

【化6】



$\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  : いずれか一方が少なくとも一個の Si 原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、他方は酸により脱離する基である。

【化9】



$\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  : 少なくとも1個の Si 原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、同一であっても、異なってもよい。

$\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  : 少なくとも一方が酸により脱離する基である。  
両方とも酸により脱離する基である場合、それが同一であっても異なってもよい。

【0011】また、本発明にかかるパターン形成方法においては、被加工物の上に、上記の本発明にかかる第1の感光性レジスト組成物、第2の感光性レジスト組成物、第3の感光性レジスト組成物を塗布して感光性レジスト被膜を形成し、該感光性レジスト被膜を露光し、アルカリ現像液によって現像することによってポジ型パターンニングを行う工程を採用した。

【0012】

【作用】本発明にかかる第1の感光性レジスト組成物においては、感光性レジスト被膜の露光部は酸触媒で二重結合が開き、水酸基が付加して極性が変わり、アルカリ現像液に対して可溶性になる。また、第2の感光性レジスト組成物においては、感光性レジスト被膜の露光部は\*

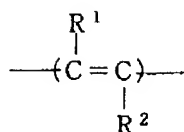
\*酸で(A)の脱離基が脱離し、アルカリ現像液に対して可溶性になる。また、第3の感光性レジスト組成物においては、酸で脱離基が脱離し、アルカリ現像液に対して可溶性になる。したがって、感光性レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液で溶解除去され、ポジ型レジストとして働く。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(第1実施例) この実施例の感光性レジスト組成物においては、下記の化学構造の樹脂と光酸発生剤からなる組成物を用いることを特徴とする。

【化10】



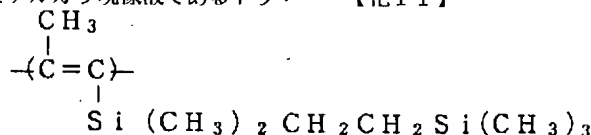
R<sup>1</sup> : H、アルキル、フェニル、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化フェニルで、Siを含有していても、含有していなくともよい。

R<sup>2</sup> : 少なくともSi原子を1個有するアルキル、フェニル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化フェニル、アルコキシ基

【0014】さらに具体的にいうと、上記の樹脂であるポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(TPSSbF<sub>6</sub>)を樹脂の15wt%加え、10wt%のトルエン溶液とした。

【0015】そして、被加工物であるSiウェーハの上に、下層レジストとしてノボラック系レジストを塗布し、200℃でハードベークして2μm厚としたものを用意し、その上に、上記のこの実施例の溶液をスピコート

し、プリベークして、0.3μm厚とした。  
【0016】これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、露光後1分間で90℃に昇温し、60秒間ベークした。これをアルカリ現像液であるトリ\*



\*メチルアンモニウムハライド(TMAH)(2.38%)によって1分間現像したところ、0.3μmのラインアンドスペース(L&S)を解像することができた。

【0017】このようにして得られたレジストパターンをマスクにしてO<sub>2</sub>RIEで下層のノボラック系レジスト被膜をドライエッチングしたところ、2μmの膜厚のこの下層のレジスト被膜にパターンを転写することができた。

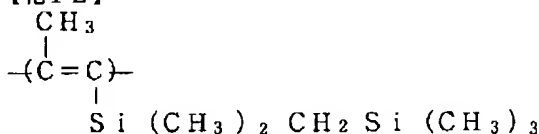
【0018】上記の他、樹脂として、下記のものを用いても、同様の効果を示した。

(1) ポリ(4,4,7,7-テトラメチル1,4,7-ジシラオクタン)

【化11】

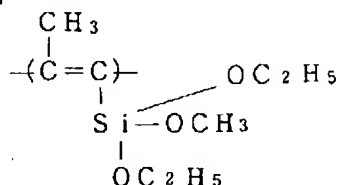
(2) ポリ(4,4,6,6-テトラメチル-4,6-ジシラヘプテン) 30※【化14】

【化12】



(3) ポリ(1-ジエトキシメトキシシリルプロピレン)

【化13】

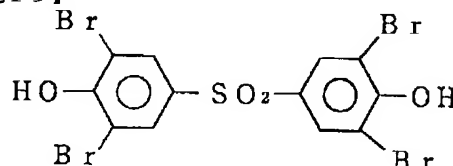


【0019】また、光酸発生剤に以下のものを用いた場合にも同様の効果が得られた。

(1) トリス(2,3-ジプロポプロピル)イソシアヌレート

(2) ジ(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシ)スルフォニウム

【化15】



(3) ベンゾイントシレート

【化16】

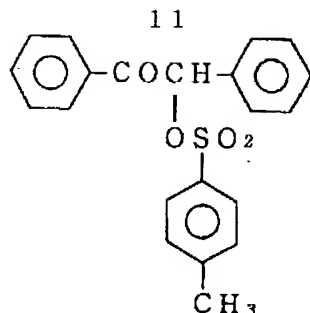
on the  
Novolac  
under-resist  
layer

spin-coated  
inventive  
resist soln.  
was  
pre-baked

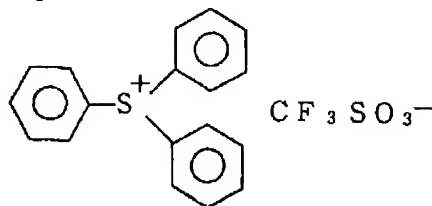
under-layer  
was dry  
etched  
using  
O<sub>2</sub>RIE

(7)

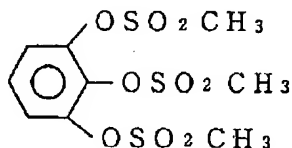
特開平7-36188



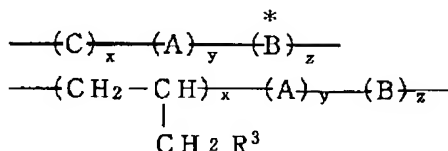
(4) トリフェニルスルフォニウムトリフレート  
【化17】



(5) ピロガロールトリメシレート  
【化18】



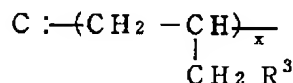
(6) 2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-S-  
トリアシン



R<sup>3</sup> : 少なくとも1個がSi原子を有する基である。

A : 酸によって脱離する基を有するユニットで、Siを含有していても、含有していなくてもよい。

B : A, Cと共重合体になるユニットで、Siを含有していても、含有していなくてもよい。

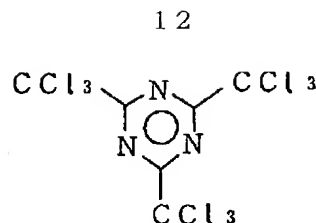


x, yは0を含まないが、zは0を含む。

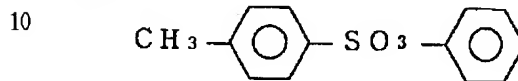
【0021】さらに具体的にいうと、アリルトリメチルシランとマレイミドをモル比で1.2:1に混合し、5mol/l(モル/リットル)の1,4-ジオキサン溶液とした。これに樹脂の2mol/lのAIBNを加え、80℃で攪拌しながら、4時間保った。その後反応物を大量のn-ヘキサン中に加え沈澱物を浮別、乾燥し、アリルトリメチルシラン-マレイミド共重合体を得た。

【0022】これを、乾燥したTHFに溶かし、カリウム※

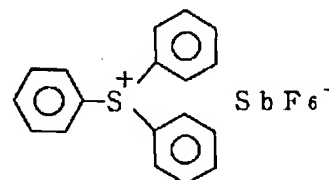
\*【化19】



(7) P-トルエンスルホン酸フェニル  
【化20】



(8) トリフェニルスルホンヘキサフルオロアンチモ  
ネート  
【化21】



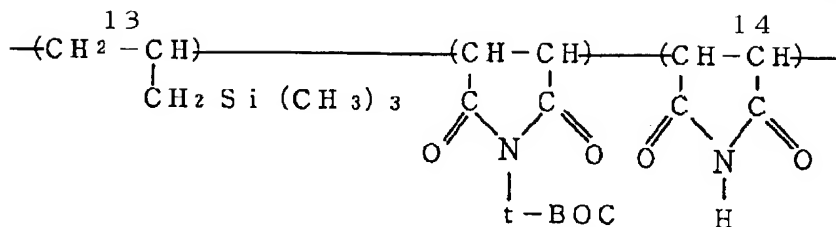
20

【0020】(第2実施例)この実施例の感光性レジスト組成物においては、下記の化学構造の樹脂と光酸発生剤からなる組成物を用いることを特徴とする。

【化22】

40※tert-ブトキシドを1.2倍量(mol)加え、5℃で40分攪拌し、その後ジ-tert-ブチルジカーボネートを加えて30℃で4時間攪拌した。この反応系を大量のメタールに加え沈澱物を浮過し、アリルトリメチルシラン-tert-ブトキシカルボニルマレイミド-マレイミドの50:45:5の下記の共重合体を得た。

【化23】

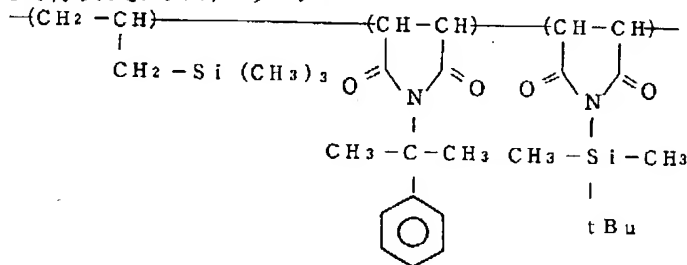


【0023】このようにして得た樹脂に光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (TPSSbF<sub>6</sub>) を樹脂の15wt%加え、10wt%のシクロヘキサノン溶液とした。

【0024】そして、Siウェーハの上にノボラック系レジストを塗布し200℃でハードベークして2μm厚としたものを用意し、その上に上記のこの実施例の溶液をスピコート、プリベークして、0.3μm厚とした。

【0025】これをKrFエキシマレーザー (NA=0.45) で露光、露光後1分で90℃昇温して60秒間ベークした。これをアルカリ現像液で1分間現像したところ、0.3μmのラインアンドスペース (L&S) を解像することができた。

【0026】このようにして得られたレジストパターン\*



このようにして得た樹脂を用いて前記と同様の工程を施したところ、0.3μmのラインアンドスペース (L&S) を解像することができた。

【0029】このようにして得られたレジストパターンをマスクにして、O<sub>2</sub> RIEで下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、2μm厚の下層のノボラック系レジストにパターンを転写することができた。

【0030】この実施例においては、酸によって脱離する基を、tert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、ジメチルベンジル基とすることができる。

【0031】この実施例においても、第1実施例と同様に、光酸発生剤として以下のものを用いた場合にも同様の効果を得た。

(1) トリス (2, 3-ジプロモプロピル) イソシアヌレート

※

\*をマスクにして、O<sub>2</sub> RIEで下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、2μm厚の下層ノボラック系レジストにパターンを転写することができた。

10 【0027】また、アリルトリメチルシランとジメチルベンジルマレイミドとジメチルtert-ブチルシリルマレイミドをモル比で6:4:1に混合し、5mol/lの1, 4-ジオキサン溶液とした。

【0028】これに樹脂の2mol/lのAIBNを加え、80℃で攪拌しながら2時間保った後、反応物を大量のメタノールに加え沈澱物を濾別、乾燥し、アリルトリメチルシラン-ジメチルベンジルマレイミド-ジメチルtert-ブチルシリルマレイミドの50:40:10の下記の共重合体を得た。

20 【化24】

30 ※ (2) ジ (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシ) スルホニウム

(3) ベンゾイントシレート

(4) トリフェニルスルホニウムトリフレート

(5) ピロガロールトリメシレート

(6) 2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル) -S-トリアシン

(7) P-トルエンスルホン酸フェニル

(8) トリフェニルスルホンヘキサフルオロアンチモネート

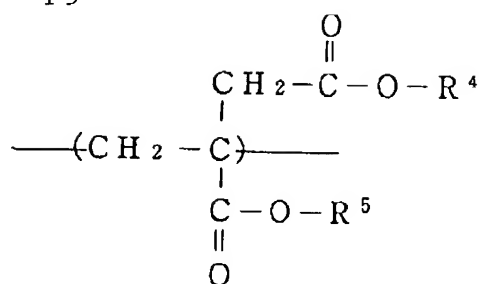
40 【0032】 (第3実施例) この実施例の感光性レジスト組成物においては、下記のいずれかの化学構造の樹脂と光酸発生剤からなる組成物を用いることを特徴とする。

【化25】



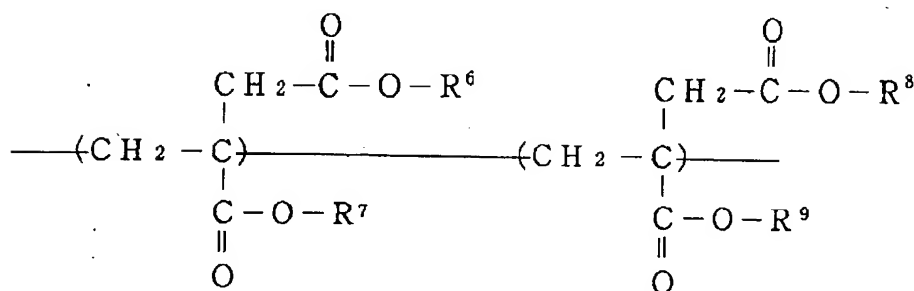
15

16



$\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  : いずれか一方が少なくとも一個の Si 原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、他方は酸により脱離する基である。

【化26】



$\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  : 少なくとも1個の Si 原子を有するアルキル基またはフェニル基であり、同一であっても、異なってもよい。

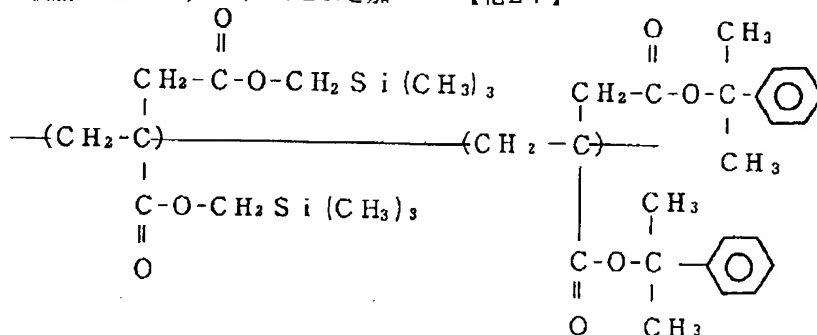
$\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  : 少なくとも一方が酸により脱離する基である。両方とも酸により脱離する基である場合、それが同一であっても異なってもよい。

【0033】さらに具体的にいうと、ジトリメチルシリルメチルイタコネートとジジメチルベンジルイタコネートをモル比で6:4に混合し、5mol/lのトルエン溶液とした。

【0034】これに樹脂の2mol/lのAIBNを加\*

\*え、80℃で攪拌しながら、6時間保った。その後反応物を大量のメタノール中に加え沈澱物を濾別、乾燥し、下記のジトリメチルシリルメチルイタコネート-ジメチルベンジルイタコネート共重合体(6:4)を得た。

【化27】



【0035】このようにして得られた樹脂に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(TPSSbF<sub>6</sub>)をポリマーの15wt%加え、12wt%のシクロヘキサノン溶液とした。

【0036】そして、Siウェーハの上にノボラック系※50

※レジストを塗布し200℃でハードベークして2μm厚としたものを用意し、その上にこの溶液をスピンコート、プリベークして、0.3μm厚とした。

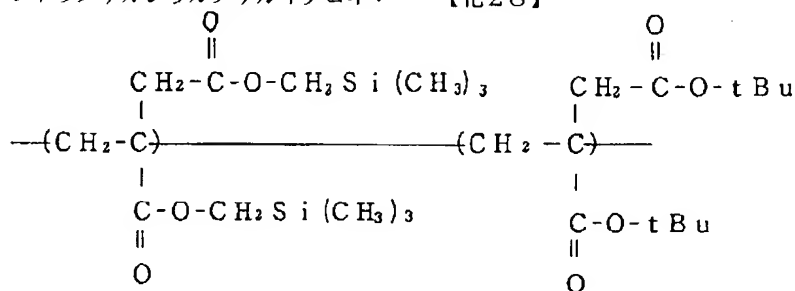
【0037】これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光、露光後1分間で90℃昇温して60

17

秒間ベークした。これをアルカリ現像液で1分間現像したところ、0.3 $\mu$ mのラインアンドスペース(L&S)を解像することができた。

【0038】このようにして得られたレジストパターンをマスクにして、O<sub>2</sub> RIEで下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、2 $\mu$ m厚の下層のノボラック系レジストにパターンを転写することができた。

【0039】また、ジトリメチルシリルメチルイタコネ\*



【0040】このようにして得た樹脂を用いて前記と同様の工程を施したところ、0.3 $\mu$ mのラインアンドスペース(L&S)を解像することができた。このようにして得られたレジストパターンをマスクにして、O<sub>2</sub> RIEで下層のノボラック系レジストをエッチングしたところ、下層2 $\mu$ m厚の下層のノボラック系レジストにパターンを転写することができた。

【0041】この実施例においては、酸によって脱離する基を、tert-ブチル基、ジメチルベンジル基、テトラヒドロピラニル基等とすることができる。

【0042】この実施例においても、第1実施例、第2実施例と同様に、光酸発生剤として以下のものを用いた場合にも同様の効果を得た。

(1) トリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレート

(2) ジ(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシ)スルフォニウム

(3) ベンゾイントシレート

(4) トリフェニルスルフォニウムトリフレート

30

※

18

\*ートとジ-tert-ブチルイタコネートをモル比で6:4に混合し、5mol/lのトルエン溶液とした。これに樹脂の2mol/lのAlBNを加え、80℃で攪拌しながら、5時間保った後、反応物を大量のメタノール中に加え沈澱物を分別、乾燥し、下記のジトリメチルシリルメチルイタコネート-ジ-tert-ブチルイタコネート共重合体(6:4)を得た。

【化28】

※(5) ピロガロールトリメシレート

(6) 2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアシン

(7) P-トルエンスルホン酸フェニル

(8) トリフェニルスルホンヘキサフルオロアンチモネート

【0043】本発明にかかる第1の感光性レジスト組成物、第2の感光性レジスト組成物、あるいは第3の感光性レジスト組成物は、従来知られているように、被加工物の上に塗布して感光性レジスト被膜を形成し、この感光性レジスト被膜を露光し、アルカリ現像液によって現像することによってポジ型パターンニングを行うことができる。

【0044】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、水性アルカリで現像でき、膨潤のない、KrFエキシマレーザー用Si含有ポジ型感光性レジスト組成物を提供することができ、近年開発が進んでいる段差が大きい超高集積回路装置の製造に寄与するところが大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/312

識別記号

片内整理番号

D 7352-4M

FI

技術表示箇所